

7. E5588-02



JP60097001

Biblio

Page:1

esp@cenet

**POLYVINYLIDENE FLUORIDE POROUS MEMBRANE AND ITS PREPARATION**

Patent Number: JP60097001
Publication date: 1985-05-30
Inventor(s): HASEGAWA RIYOUZOU; others: 01
Applicant(s):: TEIJIN KK
Requested Patent: ☐ JP60097001
Application Number: JP19830204960 19831102
Priority Number(s):
IPC Classification: B01D13/00 ; A61M1/34 ; B01D13/04 ; C08J9/26
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a membrane useful for industrial and medical purposes in uniform constitution, by using a polymer based on polyvinylidene fluoride having a fine open cell reticulated structure formed thereto.

CONSTITUTION: A film forming stock solution consists of 5-35wt% of polyvinylidene fluoride, good and poor solvents therefor and 2-30wt% of a water soluble polymer. As the good solvent, N-methyl-2-pyrrolidone, DMA and DMF are pref. used and, as the poor solvent, there are acetone, MEK or cyclohexanone and, as the water soluble polymer, polyether and polyvinyl pyrrolidone are pref. This film forming stock solution is cast while the separation of a coagulated phase is allowed to advance in the open air or steam-containing gas and the formed film is immersed in a washing bath comprising a liquid capable of dissolving and removing three components other than polyvinylidene fluoride such as water for 5min or less to prepare a membrane. By this method, II-type crystal constitution as shown by the drawing is formed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

ATTORNEY DOCKET NUMBER: 5868-027
SERIAL NUMBER: To be assigned
REFERENCE: AG

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-97001

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)5月30日

B 01 D 13/00

B-6949-4D

A 61 M 1/34

6675-4C

B 01 D 13/04

CEU

6670-4F

C 08 J 9/26

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 ポリフッ化ビニリデン多孔性膜およびその製造方法

⑮ 特 願 昭58-204960

⑯ 出 願 昭58(1983)11月2日

⑰ 発 明 者 長 谷 川 僚 三 岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国製造所内

⑱ 発 明 者 村 上 瑛 一 岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国製造所内

⑲ 出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪市東区南本町1丁目11番地

⑳ 代 理 人 弁理士 前田 純博

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

ポリフッ化ビニリデン多孔性膜およびその製造方法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

- (1) ポリフッ化ビニリデンを主体としたポリマーの多孔性膜であって、該ポリマーの凝集体が連通した細孔を有する網目状組織を形成していること、該凝集体がⅡ型結晶構成をとり実質的に無配向であること、該多孔性膜の表面における細孔が縦列のある孔群または平面網目状組織を形成しその平均孔径が0.05～10μであること、および該連通網目状組織内の空孔が多面体状でかつ互に連通しておりその空隙率が60～95%であることを特徴とするポリフッ化ビニリデン多孔性膜。
- (2) 該連通網目状組織内の空孔が、0.05～10μの平均孔径を有し実質的に均一である特許請求の範囲第1項記載のポリフッ化ビニリデン多孔性膜。
- (3) ポリフッ化ビニリデンを主体としたポリマー、

該ポリマーの良溶媒、該ポリマーの貧溶媒、および水溶性ポリマーから製膜原液を調整し、濃延し、凝固し、次いで洗浄浴にて該良溶媒、該貧溶媒および該水溶性ポリマーを除去することを特徴とするポリフッ化ビニリデン多孔性膜の製造方法。

(4) 良溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキシドから成る群から選ばれた少くとも一種を用いる特許請求範囲第3項記載の製造方法。

(5) 貧溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、トリエチルホスフェート、ジメチルサクシネート、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトンから成る群から選ばれた少くとも一種を用いる特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

(6) 水溶性ポリマーがポリエーテル、ポリビニルピロリドンから成る群から選ばれた少くとも一

種を用いる特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

(7) 凝結した製膜原液を大気または水蒸気を含む気体中にて凝固相分離を遂行させ、次いで洗浄浴にてポリマー以外の成分を除去する特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

(8) 凝結した原液を凝固浴中にて凝固相分離を遂行させ、次いで洗浄浴にてポリマー以外の成分を除去する特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は精密濾過、膜外濾過など水系溶液の濃縮、物質分離等の工業的操作用および通過型人工腎臓、血漿分離等の医学的応用に適するポリフッ化ビニリデン多孔性膜に関する。

(従来技術)

近年、多孔膜は電子工業用等の超純水の製造、紙パルプ排液等の工業排水処理、製糖工業等の分離精製、通過型人工腎臓、血漿分離、血漿アルブミン回収等の血液浄化、除菌や脱バイロジェン用の精密濾過等の工業用ないし医療用の分離精製技

術に利用されてきている。

このような目的のために、従来セルロースエステル系、ポリカーボネート系、ポリプロピレン系の多孔膜が用いられている。多孔膜の製法としては、溶媒蒸発乾式法、ミクロ相分離法、フィルム延伸法、添加剤抽出法、放射線照射架橋エッチング法等が公知である。しかしながらポリマー系材および多孔膜構造とその安定性について、とくに透過性能、機械的強度、耐熱性、耐溶剤性について必ずしも満足されるものではない。

かかる観点から、機械的強度、耐熱性、耐溶剤性においてすぐれた特性を具備するポリフッ化ビニリデン系の樹脂が注目され、その多孔膜に関していくつかの技術が開示されている。特開昭54-16383号には単一溶媒溶液による複式製膜法が開示されている。特開昭55-66935号、特開昭55-69267および特開昭55-99304号には製膜原液に界面活性剤を添加する方法が示されているが、いずれも非溶媒を凝固に用いるためスキニングを有する不均多孔膜である。特開昭56-56202号はスキン層とカポー

- 3 -

ト層を有する中空系多孔膜でマクロポイドを含む。これらの方法では均一な細孔を有する膜が得がたく、また膜の内側にマクロポイドを含むため機械的強度に問題がある。特開昭58-91808号には非水溶性のアルコール、特開昭58-93734号いは親水性無機微粉末を添加して製膜し次いでそれらを抽出して多孔膜を得る方法が開示されているが、抽出に特殊操作が必要であるし、添加物が膜中に異物として残留するおそれがある。特開昭58-91731号には非対称構造を有さない多孔膜と溶媒を20%以上含有する水溶液にて凝固する製法が開示されている。

ポリフッ化ビニリデンはその規則正しい分子構造と凝集力により血漿化が速く、これらの従来技術をして非対称構造を有さない均一な多孔性膜を得ることはかなり難しいことである。またポリフッ化ビニリデンが非常に疎水性であるため水系溶液の分離操作で膜が濡れがたい欠点を有している。

(発明の目的および構成)

- 4 -

かかる状況に鑑み、ポリフッ化ビニリデンのすぐれた特性を活し、均一構成の多孔性膜を得ることおよび親水性を賦与して工業用および医療用として有益な膜を得ることを目的とし、鋭意研究の結果本発明を完成するに至った。

即ち本発明はポリフッ化ビニリデンを主体としたポリマーの多孔性膜であって、該ポリマーの凝集体が連通した細孔を有する網目状組織を形成していること、該凝集体がII型結晶構造をとり実質的に無配向であること、該多孔性膜の表面における細孔が繰返しのある孔群または平面網目状組織を形成し、その平均孔径が0.05~10μmであること、および該連通網目状組織内の空孔が多面体状でかつ互に連通しており、その空隙率が60~95%であることを特徴とするポリフッ化ビニリデン多孔性膜である。さらに本発明は、ポリフッ化ビニリデンを主体としたポリマー、該ポリマーから製膜原液を調整し、凝結し、凝固し、次いで洗浄浴にて該良溶媒、該貧溶媒および該水溶性ポリマーを除去することを経験とするポリフッ化ビニリデ

- 5 -

- 2 -

- 6 -

ン多孔性膜の製造方法である。

以下、本発明について詳細に説明する。ポリフッ化ビニリデンを主体とするポリマー凝集体とは、ポリフッ化ビニリデンのみであってもよく、あるいは実質的にポリフッ化ビニリデンが大部分を占める共重合体であっても、ブレンドであってもよい。また製造する際に添加する水溶性ポリマーが一部混合ないし表面等に残っていてもよい。微量の水溶性ポリマーが残留することにより膜の親水性は改良される。ポリフッ化ビニリデンには3つの結晶変態が存在し、本発明の膜は熱力学的にも最も安定なⅡ型結晶構成を有する。これが耐熱性、とくに膜特性の耐熱性を賦与する一条件である。

結晶構造および安定性については下記文献がある。

(1) R. Hasegawa et al., Polymer J., 3, (5), 591 (1972).

(2) R. Hasegawa et al., Polymer J., 3, (5), 600 (1972).

(3) Y. Takahashi and H. Tadokoro,

Macromolecules, 13, 1317 (1980)

本発明の膜はまた実質的に無配向である。本膜を延伸すると細孔および網目構造が変形し、多孔膜とし機能せず、結晶型も熱的に不安定なⅠ型に変態する。

本発明の膜は、表面にある細孔が(a)線かえしのある孔群(第1図(a))または(b)平面網目状組織(第1図(b))を形成し、その孔径が0.05~10μである。第1図(c~e)に本発明の膜表面の典型的な走査型電子顕微鏡写真を示す。平均孔径とは、走査型電子顕微鏡によって求められた平均孔径である。平均孔径が0.05μ~500Å未満の場合、本発明の目的とする多孔性膜の特性を発揮しえない。また平均孔径が10μ以上の倍は、膜のピンホール欠陥に相当し、当然膜機能と形成が保持しえない。本発明の膜はその連通網目状組織内の空孔が多面体状でかつ互に連通している(模式図第2(a))。この多面体は本発明特有の製膜原液が、凝延後の凝固相分離する際、ポリマー希薄層が成長して生成し、凝固浴、水洗

- 7 -

浴にて水等で置換され、膜の空孔となったものである。一方ポリマー濃厚相はこれら多面体の面および縁に凝縮され、最終的に多面体の境界面、縁にポリマー凝集体となる。境界面には少なくとも連通孔が存在することが必要で、これによって分子目的及び精密濾過用多孔性膜としての機能が実現する。製膜条件によっては多面体の境界面の大部分が連通孔となった場合は、ポリマー凝集体は縁に集中し網目状組織となる。本発明の膜の典型的な走査型電子顕微鏡写真を第2図(b)(c)に示す。また連通網目状組織内の空孔全体の空隙率は60~95%である。空隙率は下記式(1)から求めた。

$$\text{空隙率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{膜の重量 (g)} / 1.8 (\text{g/cm}^3)}{\text{膜の体積 (cm}^3\text{)}} \right) \times 100$$

ここにポリフッ化ビニリデンⅡ型結晶試料の実測密度 1.8g/cm³を用いたが、結晶化度 100%の理想結晶では 1.958g/cm³である(前記文献2)。空隙率95%を越えると膜が弱く、また60%未満では密になり過ぎ、膜特性が劣る。

- 9 -

- 8 -

本発明の膜の製造方法は製膜原液に前記の如き特定の四元成分を用いることによって、多孔性膜として特徴的な連通網目構造を實現するものである。四元成分の何れをも欠いても、前記した特長を十分有した表面細孔と組織内空孔が得られない。本膜の膜形成はいわば自発的相分離に近いもので、水蒸気と接触することによっても誘起されて相分離が進行し、多孔性膜としての網目構造が實現していく様子は光学顕微鏡をもって観察することができる。尚肉眼での観察は、凝延した薄層が失透することが認められる。よって、凝延した製膜原液を大気ないし水蒸気を含む気体中にて凝固相分離を進行せ、次いで洗浄浴にてポリマー以外の成分を除去する製造方法を完成するに至った。実際の時間内、例えば5分以内、に相分離を誘起進行させるためには、例えば30℃では水蒸気圧力が16mmHg、すなわち相対湿度として50%以上が必要である。洗浄浴にはポリフッ化ビニリデン以外の三成分を溶解除去できる液体が好ましく、ポリフッ化ビニリデンの非用膜から選択しうる。具体例と

- 3 -

- 10 -

しては、水、アルコール等を挙げるができるが、一般的には水が好ましい。

本発明の製膜原液を公知の方法の凝固浴を用いて膜式製膜をしてもよい。とくに特開昭58-91731号に開示されているポリフッ化ビニリデンの溶媒を20%以上含有する水溶液を凝固浴として用いることが好ましい。流延した製膜原液を凝固浴中に凝固相分離を進行させ、次いで洗浄浴にてポリマー以外の成分を除去する製造方法も本発明の範囲である。原液の相分離の進行を遅くした方が均一で大きな細孔および空孔が発現するが、実際の時間、例えば平膜なら5分以内、中空系なら1分以内、を考慮して凝固液の溶媒含有量は、製膜原液組成によるが、一般的には50~80%が好ましい。

製膜原液に用いるポリフッ化ビニリデンの良溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジエチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキシドが好ましい。これらの溶媒群の中から少なくとも

- 11 -

しうるものでなければならない。また水溶性ポリマーからみれば自らの濃厚相を形成し、空孔へと発展させる起孔剤である。水溶性であると水系洗浄により膜から実質的に除去されやすく、また一方膜に残って樹脂の水溶性ポリマーは本発明の膜に親水性を賦与する。水溶性ポリマーとしてはポリエーテル（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等）、ポリビニルピロリドンが好ましい。これらの水溶性ポリマーの少なくとも1種を用いるが、必要に応じては性状の異なる同種または異種のポリマーを混合して用いてもよい。ポリビニルピロリドンがその性状、粘度等からみて特に好ましい。

製膜原液の組成は、目的とする多孔性膜の構造、形態および製膜方法によって異なるが一般的に次の範囲が好ましい。ポリフッ化ビニリデンは5~35wt%、水溶性ポリマー2~30wt%である。これらの濃度は製膜原液の用改正と相溶性、および粘度から特定される。ポリフッ化ビニリデンが5wt%未満ではできた膜が弱く、35wt%をこえると低

も1種、必要に応じては混合溶媒を用いる。増解力が大きく、水溶性であるN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドが特に好ましい良溶媒である。

本発明に用いる良溶媒は良溶媒および後述する水溶性ポリマーと混和して、製膜原液中のポリマー（ポリフッ化ビニリデン）希薄相として相分離しうるものでなければならない。また良溶媒である以上、例えば高温ではポリフッ化ビニリデンを溶解しうる親和力を持つが故に本発明の相分離機構を円滑かつミクロに進行させているものと推定できる。良溶媒は水溶性であると水で洗浄できる。ケトン、エステル、環状エステル類が好ましいことがわかった。その中で、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、トリエチルホスフェート、ジメチルサクシネート、γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトンが特に好ましい。

本発明に用いる水溶性ポリマーは前述した良溶媒および良溶媒と混和して、製膜原液中のポリマー（ポリフッ化ビニリデン）希薄相として相分離

- 12 -

液溶解性が損なわれるが、粘度が高すぎて製膜しがたい。良溶媒および水溶性ポリマーの添加効果の発現は2wt%以上であり、添加過剰となると原液が相分離したり、ゲル化する。さらに必要に応じて、水、アルコール等の非溶媒、シリカ、アルミナ等の微粉添加物を添加して本発明の製膜原液の粘度調整および膜孔径調整をなしてもよい。

本発明の膜は平膜、筒状膜、中空糸膜等、何れの形状にも成型しうる。また不織布等の支持体上に製膜してもよいし、また他の薄膜の支持体用多孔性膜として製膜してもよい。

（発明の効果）

本発明の多孔性膜の構造は表面および組織内に空隙率の高い空孔群を有するものであり、精密濾過膜ないし膜外濾過膜として優れた特性を有する。すなわち高分子懸濁液の透過性および溶液流速が高い。ポリフッ化ビニリデンⅡ型結晶から成り熱的に安定であり、熱凝固が可能で食品工業、製薬工業、および医療に有用である。水溶性ポリマーの働きで、親水性膜となっており水系の分離操作

- 13 -

- 4 -

- 14 -

に通している。また炭体分岐膜以外に隔膜として用いてもよい。例えば電気分解用隔膜や、創傷面の保護膜（人工皮膚）等に応用しうるものである。さらに細胞培養用隔膜（分離、相体も兼ねうる）としても応用できる。

以上実施例を用いて説明するが、本発明はこれらの実施例で限定されるものではない。

実施例 1.

ポリフッ化ビニリデン（以下PVDFと略す：Penwalt社、Kynar（登録商標）301F）16重量%（以下%と略す）、N-メチル-2-ピロリドン（以下NMPと略す）64%、シクロヘキサノン10%、およびポリビニルピロリドン（以下PVPと略す：G. A. F社、K-30（分子量40000））10%からなる製膜原液を調整し、150 μ の原液を有するドクターナイフでガラス板上に流延した。（a）大気30℃、60%RH（相対湿度）下に5mm放置し、流延膜が十分白濁してから水洗浄浴に浸漬してPVDF膜（実1a）を得た。（b）流延後直ちにNMP70%、メタノール15%および水15

%からなる凝固浴に浸漬し、流延膜が白濁してから2mm後に水洗浄浴に浸漬してPVDF膜（実1b）を得た。牛血清グロブリン0.05%水溶液を用い、膜性能として水の限外透過速度（UFR（ $\text{l}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ ））および溶質透過率（SC（%））を測定した。その結果を膜特性とともに第1表に示す。またX線回折写真を第3図（a）に示すが、II型結晶（同図（b））であり、実質的に無配向であった。

（以下余白）

- 15 -

第 1 表

実施例	膜 厚 (μ)	孔径 (μ)			空隙率 (%)	グロブリン水溶液	
		表面孔	膜面孔	断面 空孔		U F R ($\text{l}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$)	S C (%)
1a	75	5.3	2.0	2.0	81	71.6	89
1b	104	3.8	1.7	1.7	87	54.5	89

- 16 -

比較例 1

PVDF16%およびNMP84%からなる製膜原液を実施例1と同様に流延し、（a）大気中製膜後水洗、および（b）凝固浴製膜水洗によりPVDF膜（比1aおよび比1B）を得た。結果を第表に示すが多孔性膜としての均一な構造が形成されず、膜性能も劣っていた。

（以下余白）

第 2 表

比較例	膜厚 (μ)	孔直径 (μ)			空隙率 (%)	グロブリン水溶液	
		表面孔	裏面孔	断面 空孔		UFR ($g/ml \cdot hr \cdot mmHg$)	SC (%)
1a	100	開孔少 (< 1.0)	なし (註1) (< 0.03)	マクロ ポイド (> 10)	86	0.04	25
1b	62	なし (註1) (< 0.03)	開孔少 1.4	非通過 2.3	79	0.67	74

(註1) 走査型顕微鏡観察倍率 50000で孔が認められない

実施例 2～8

PVDF 16%、NMP 64%、第3表に示す貧溶媒 10%、および PVP (K-30) 10% からなる製膜原液を実施例 1 と同様に流延し、(a) 大気中で製膜水洗、および (b) 凝固浴中製膜水洗により実施例 2～8

PVDF 16%、NMP 64%、第3表に示す貧溶媒 10%、および PVP (K-30) 10% からなる製膜原液を実施例 1 と同様に流延し、(a) 大気中で製膜水洗、および (b) 凝固浴中製膜水洗により PVDF 膜 (実 2 (a)、(b)～8 (a)、(b)) を得た。何れも均一な多孔構造と優れた膜性能を示した。

実施例 9～15

PVDF 16% および第4表に示す良溶媒 64%、貧溶媒 10% および水溶性ポリマー 10% からなる製膜原液を実施例 1 と同様に流延し、良溶媒を 65% 含む凝固浴にて製膜し、水洗して PVDF 膜 (実 9～15) を得た。何れも均一な多孔構造と優れた膜性能を示した。

-19-

- 20 -

第 3 表

実施例	貧 溶 媒	膜 厚 (μ)	孔直径 (μ)			空隙率 (%)	グロブリン水溶液	
			表面孔	裏面孔	断面 空孔		U F R ($g/ml \cdot hr \cdot mmHg$)	S C (%)
a	アセトン	85	4.7	2.8	1.8	87	49.8	88
2b		69	2.4	1.1	1.7	85	35.8	89
a	メチルエチルケトン	95	2.3	1.9	2.8	87	38.7	89
3b		104	3.5	1.3	2.5	87	38.2	91
a	ジアセトンアルコール	56	2.4	1.2	1.7	88	44.0	89
4b		59	2.2	0.9	0.9	86	30.1	92
a	トリエチルホスフェート	99	0.1	0.5	0.6	88	0.4	84
5b		98	1.9	1.4	1.7	89	47.7	89
a	ジメチルサクシネート	114	3.6	1.7	1.7	87	12.1	89
6b		78	1.5	1.8	2.3	88	49.8	92
a	γ-ブチロラクトン	73	3.1	1.6	2.0	88	71.6	89
7b		41	2.9	1.3	2.2	84	38.2	92
a	ε-カプロラクトン	74	4.7	2.3	3.8	89	114.5	89
8b		93	5.1	2.0	2.3	88	76.3	90

第 4 表

実施例	溶剤	被 溶 媒	水 溶 性 ポ リ マー	膜厚 (μ)	孔直径 (μ)			空隙率 (%)	グロブリン水溶液	
					表面孔	裏面孔	断面 空孔		UFR ($g/ml \cdot hr \cdot mmHg$)	SC (%)
9	DMF (註2)	アセトン	PVP (K-30)	63	1.6	0.9	1.2	69	3.24	80
10	DMF	ϵ -カプロラクトン	PVP (K-30)	56	1.4	0.9	1.0	88	1.43	78
11	DMAC (註3)	アセトン	PVP (K-30)	56	2.5	0.9	1.0	84	8.35	85
12	DMAC	ϵ -カプロラクトン	PVP (K-30)	67	2.3	1.0	1.4	87	8.11	81
13	NMP	アセトン	PEG 60000 (註4)	59	1.0	0.7	1.0	85	1.08	72
14	NMP	ϵ -カプロラクトン	ユニループ 70DP-950B (註5)	69	0.1	0.1	0.1	84	.41	69
15	NMP	シクロヘキサノン	PVP (K-90) (註6)	132	1.8	0.6	0.8	87	.21	87

(註2) ジメチルホルムアミド

(註3) ジメチルアセトアミド

(註4) ポリエチレングリコール：日本油脂（分子量 60000）

(註5) ユニループ（登録商標）：日本油脂、エチレングリコールとプロピレングリコールの共重合体、（分子量 13000）

(註6) （分子量 360000）

- 22 -

比較例 2

実施例 1 と同様な製膜原液を昇温大気（45℃、30% PH）下で炭化し、5 min 間放置した。炭化膜は透明のままで、水洗浴にいれてから半透明化した。結果を第 5 表に示すが多孔性膜としての均一な膜構造がえられなかった。また減圧大気（30℃、40% PH）下でも炭化膜は透明のままであり、本発明の多孔性膜を得るには 50% PH 以上の水蒸気が必要であることが示された。

(以下余白)

第 5 表

比較例	膜 厚 (μ)	孔直径 (μ)			空隙率 (%)	グロブリン水溶液	
		表面孔	裏面孔	断面 空孔		UFR ($g/ml \cdot hr \cdot mmHg$)	S C (%)
2	76	なし < 0.03	開 孔 1.4	マクロ ポイド > 10	69	1.2	80

実施例16、17

実施例1bの膜および実施例8bの膜について、真空蒸気凝縮器にて121℃、30 min脱熱処理を行った。膜は若干着色(茶色)し、平面内長さ方向で数%収縮したが、他異常は認められなかった。牛血清アルブミン(分子量6万)、同グロブリン(分子量16万)およびブルーデキスラン(200万)のブルーデキスラン(200万)K水溶液を用いた膜性能を第6表に示すが、性能変化は認められなかった。

(以下余白)

第6表

実施例	溶媒	熱処理	膜厚(μ)	空隙率(%)	アルブミン		グロブリン		ブルーデキスラン	
					UFR (柱7)	S (%)	UFR (柱7)	S (%)	UFR (柱7)	S (%)
16	シクロヘキサノン	有	89	83	49.8	95	52.0	90	15.5	92
1b	同上	無	104	87	49.8	98	54.5	89	13.3	95
17	ε-カプロラクトン	有	93	85	76.3	83	47.7	91	20.4	92
8b	同上	無	93	88	63.6	98	75.3	90	8.4	89

(注) 単位: g/m²・hr・atm

-26-

-25-

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の多孔性膜の表面の模式図および走査型電子顕微鏡写真である。(a)繰返しある孔群、(b)平面網目状組織の模式図。(c)実施例1aの表面、(d)実施例2aの表面、(e)実施例8aの裏面の写真。

第2図は本発明の多孔性膜の透過網目状組織の模式図と断面の走査型電子顕微鏡写真である。(a)空孔が多面体状で互に連通している模式図。(b)実施例1Aの断面、(c)実施例8(b)の断面の写真。

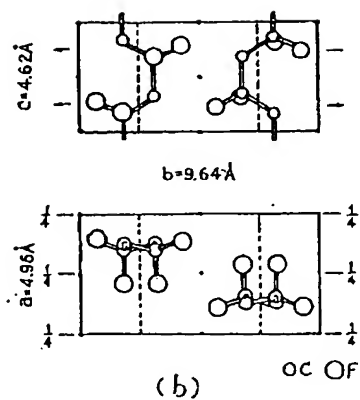
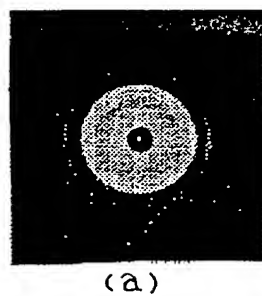
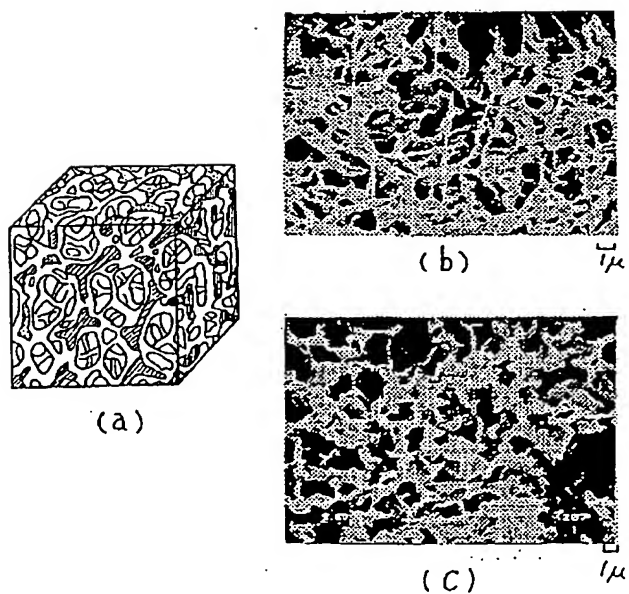
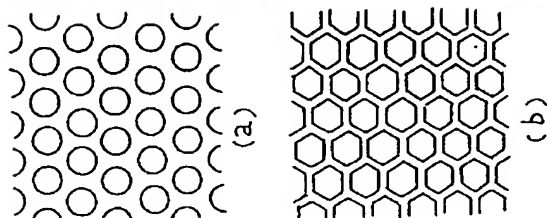
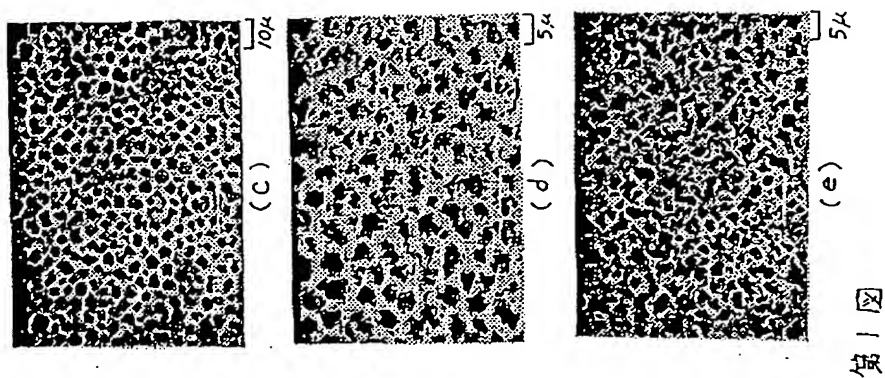
第3図はポリフッ化ビニリデンII型結晶を示す(a)実施例1b膜のX線回折写真、および(b)結晶構造図(前記文献2)である。

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 前田 純 博



-27-

-8-



第3图

手続補正書

昭和60年 1月18日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

特 願 号 58 - 204960 号

2. 発明の名称

ポリフッ化ビニリデン多孔性膜およびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地
(300) 帝 人 株 式 会 社
代表者 岡 本 佐 四 郎

4. 代 理 人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
(飯 野 ビ ル)
帝 人 株 式 会 社 内
(7726) 弁護士 前 田 純 博
連絡先 (506) 4481



5. 補正の対象

明細書における「特許請求の範囲」、「発明の詳細な説明」の欄
及び図面

6. 補正の内容



- 1 -

水溶性ポリマーから製膜原液を調製」と訂正する。

(11) 同 7 頁 5 行の「大分」を「大部分」と訂正する。

(12) 同 7 頁下から 5 行及び下から 3 行の「etal.」を各々「et al.」と訂正する。

(13) 同 8 頁下から 6 行の「倍は」を「場合は」と訂正する。

(14) 同 8 頁下から 5 行の「形成」を「形態」と訂正する。

(15) 同 9 頁 6 行の「子目的」を「子ふるい目的」と訂正する。

(16) 同 9 頁 12 行の「式(1)か」を「式か」と訂正する。

(17) 同 9 頁 14 行の「1.8 (g/d)」を「1.8 g/d)」と訂正する。

(18) 同 9 頁下から 3 行の「1.958」を「1.925」と訂正する。

(19) 同 10 頁 6 行の「目発的」を「自発的」と訂正する。

(20) 同 11 頁下から 8 行の「含風は」を「含風

特願号60-97001(10)

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙の通り訂正する。

(2) 明細書 4 頁 3 行の「ポーネート」を「ポネート」と訂正する。

(3) 同 4 頁 8 行の「エッテ」を「エッチ」と訂正する。

(4) 同 4 頁下から 5 行の「69267」を「69627」と訂正する。

(5) 同 4 頁下から 4 行の「99304」を「99934」と訂正する。

(6) 同 4 頁下から 1 行の「カポー」を「サポー」と訂正する。

(7) 同 5 頁 5 行の「月いは」を「号には」と訂正する。

(8) 同 5 頁下から 7 行の「由規化」を「結晶化」と訂正する。

(9) 同 6 頁 2 行の「網成」を「網造」と訂正する。

(10) 同 6 頁下から 4 ~ 3 行の「から製膜原液を調整」を「の良溶媒、該ポリマーの貧溶媒および

- 2 -

を定める必要がある。さらに溶媒含量は」と訂正する。

(21) 同 12 頁下から 6 行の「ムトン、シクロヘキサノン、トリエテル」を「ケトン、シクロヘキサノン、トリエチル」と訂正する。

(22) 同 13 頁 3 行の「水系」を「水系」と訂正する。

(23) 同 13 頁下から 3 行の「用改正と増転」を「溶解性と安定」と訂正する。

(24) 同 14 頁下から 5 行の「旋運」を「旋束」と訂正する。

(25) 同 14 頁下から 1 行の「水系」を「水系」と訂正する。

(26) 同 15 頁 6 行の「以上」を「以下」と訂正する。

(27) 同 15 頁 10 行の「(○登録)」を「(登録)」と訂正する。

(28) 同 15 頁下から 7 行の「G. A. F」を「G. A. F」と訂正する。

(29) 同 15 頁下から 6 行の「調製」を「調製」と

- 3 -

- 10 -

- 4 -

訂正する。

(30) 同15頁下から4行及び16頁2行の「 α 」を各々「 α_{in} 」と訂正する。

(31) 同16頁5行及び26頁下から1行の「 $-hr \cdot \alpha Hg$ 」を「 $-hr \cdot \alpha Hg$ 」と訂正する。

(32) 同18頁5行の「1B」を「 β 」と訂正する。結果第2」を「1b」を「 β 」と訂正する。結果を第2」と訂正する。

(33) 同19頁の第2表の1aの行における「 < 1.0 」を「 1.0 」と訂正する。

(34) 同20頁1～5行を削除する。

(35) 同23頁3行、7行及び8行の「PH」を各々「RH」₂と訂正する。

(36) 同25頁8行の「フルーデキストラン(200万)K」を削除する。

(37) 図面の第3図(b)を別紙の通り訂正する。

(以上)

特許請求の範囲

(1) ポリフッ化ビニリデンを主体としたポリマーの多孔性膜であって、該ポリマーの凝集体が連通した粗孔を有する網目状組織を形成していること、該凝集体がⅡ型結晶構造をとり実質的に無配向であること、該多孔性膜の表面における粗孔が繰返しのある孔群または平面網目状組織を形成しその平均孔径が $0.05 \sim 10 \mu$ であること、および該連通網目状組織内の空孔が多面体状でかつ互に連通しておりその空率率が60～95%であることを特徴とするポリフッ化ビニリデン多孔性膜。

(2) 該連通網目状組織内の空孔が、 $0.05 \sim 10 \mu$ の平均孔径を有し実質的に均一である特許請求の範囲第1項記載のポリフッ化ビニリデン多孔性膜。

(3) ポリフッ化ビニリデンを主体としたポリマー、該ポリマーの良溶媒、該ポリマーの貧溶媒、および水溶性ポリマーから製膜原液を調製し、流延し、凝固し、次いで洗浄浴にて該良溶媒、該貧溶媒および該水溶性ポリマーを除去することを特徴とするポリフッ化ビニリデン多孔性膜の製造方法。

- 5 -

(4) 良溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキシドから成る群から選ばれた少くとも一種を用いる特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

(5) 貧溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、トリエチルホスフェート、ジメチルサクシネート、 γ -ブタロラクトン、 ϵ -カプロラクトンから成る群から選ばれた少くとも一種を用いる特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

(6) 水溶性ポリマーがポリエーテル、ポリビニルピロリドンから成る群から選ばれた少くとも一種を用いる特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

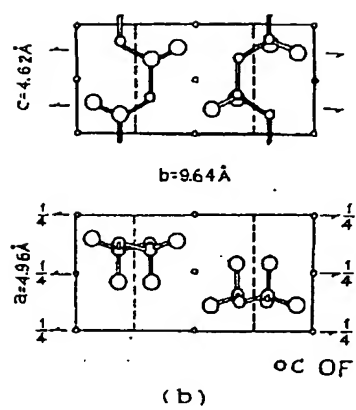
(7) 流延した製膜原液を大気または水蒸気を含む気体中にて凝固相分離を進行させ、次いで洗浄浴にてポリマー以外の成分を除去する特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

- 2 -

- 1 -

(8) 流延した原液を凝固浴中にて凝固相分離を進行させ、次いで洗浄浴にてポリマー以外の成分を除去する特許請求の範囲第3項記載の製造方法。

第 3 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.